

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-262258

(43)Date of publication of application : 25.10.1990

---

(51)Int.Cl.

H01M 4/68

H01M 2/22

H01M 2/28

---

(21)Application number : 01-083496 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC  
IND CO LTD

(22)Date of filing : 31.03.1989 (72)Inventor : OTSUBO KOJI  
OZAKI TAKAO  
SAKATA YASUHEI  
FUKUDA SADA0

---

## (54) LEAD-ACID BATTERY

### (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the corrosion and break of an anode material by specifying the content of antimony in lead calcium alloy constituting an anode material in a negative electrode absorption type lead-acid battery.

CONSTITUTION: In a negative electrode absorption type lead acid battery having one or all of a negative electrode grating including a plate lug part, a plate group connection and a polar column made of lead calcium alloy, the content of antimony is kept at 20ppm or less in the lead-calcium alloy. Also, in a negative electrode absorption type lead acid battery having one or all of a negative electrode grating including a plate lug part, a plate group connection and a polar column made of lead tin without any addition of antimony to a battery system, the content of antimony is kept at 20ppm in the lead tin antimony constituting the aforesaid materials. According to the aforesaid construction, the foregoing materials are hardly subjected to corrosion and become free from a break, even in a severe oxygen atmosphere during the use of the lead- acid battery.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

訂正有り

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-262258

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

H 01 M 4/68  
2/22  
2/28

識別記号

A  
D

庁内整理番号

6821-5H  
6821-5H  
6821-5H

⑭ 公開 平成2年(1990)10月25日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 鉛蓄電池

⑯ 特 願 平1-83496

⑰ 出 願 平1(1989)3月31日

⑱ 発 明 者	大 坪	幸 治	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	尾 崎	隆 生	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	坂 田	安 平	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	福 田	貞 夫	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 出 願 人	松下電器産業株式会社			大阪府門真市大字門真1006番地
⑰ 代 理 人	弁理士 栗野 重孝			外1名

#### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

鉛蓄電池

#### 2. 特許請求の範囲

(1) 負極の格子体、極板群接合部及び極柱のいずれか、あるいは全てが鉛-カルシウム系合金から成り、正極から発生する酸素ガスを負極で吸収する鉛蓄電池において、上記部材を構成する鉛-カルシウム系合金が20ppm以下のアンチモン含有量であることを特徴とする鉛蓄電池。

(2) 負極の格子体、極板群接合部及び極柱のいずれか、あるいは全てが鉛-スズ系合金から成り、正極から発生する酸素ガスを負極で吸収する鉛蓄電池において、上記部材を構成する鉛-スズ系合金が20ppm以下のアンチモン含有量であることを特徴とする鉛蓄電池。

#### 3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、充電時に正極から発生する酸素ガスを

を負極で吸収する、いわゆる負極吸収式鉛蓄電池の改良に関するものである。

従来の技術

負極吸収式鉛蓄電池は、充電時あるいは自己放電時に正極から発生する酸素ガスを負極活物質である金属鉛に吸収させ、ガス発生による電池内圧の上昇を防止するとともに、電解液の減少を抑える機能を有している。この機能を達成するため従来から鉛蓄電池に使用されていた鉛-アンチモン系の合金と比較して、水素過電圧が高く、電池を充電した時電解液中の水分解が起こりにくく、添加した元素が負極に移動して自己放電を起こすことがない、という特徴を有する鉛-カルシウム系合金が使用されるようになった。

このように負極吸収式鉛蓄電池は使用時に電解液の減少が少ないため、面倒な補水作業が不要となり、蓄電池を密閉化できるようになった。さらに密閉化することにより、使用中に有害なガスを蓄電池外に排出することがなくなり、室内においても手軽に蓄電池を使用できるようになった。

発明が解決しようとする課題

しかしながら、従来の負極吸収式鉛蓄電池を使用中、特にスタンバイ使用など常時充電されているような使用状況の中で、負極極柱、負極格子体、負極格子耳部、あるいは負極極板群接合部において、急激な腐食が進行し、上記部材の一部が破断する現象があった。負極吸収式鉛蓄電池内は、使用時には常に正極から発生する酸素ガスが充填した状態にある。従って酸素ガスを吸収する機能をもたせた負極活性物質はもちろん、負極格子体、負極極板群接合部及び極柱も常に酸素に暴露されており、このために負極部材の腐食、破断が起こるものと想定される。この想定に基づき、種々検討が行われてきたが、はっきりとした原因を特定するには至っていない。

従来の負極吸収式鉛蓄電池で、スタンバイ使用中に陰極部材の腐食が進行し、部材の破断に至った蓄電池を詳細に解析したところ、腐食を受けた箇所、部分においては腐食を受けなかった箇所と比べて、意図して添加してはいないアンチモンが

多く含まれていることがわかった。さらに、アンチモンの量が増えるに従い、腐食量は加速的に増え、従来は微量として特に影響がないとされてきたアンチモンの量を管理することが、陰極部材の腐食を防止するために重要であることがわかった。

特に鉛-カルシウム系合金を使用する場合、アンチモンはカルシウムと金属間化合物を作り、結晶粒界表面に存在して腐食を受けやすくなるため、アンチモンの量をごく微量の範囲に管理しておく必要があることがわかった。

課題を解決するための手段

そこで本発明は極板耳部を含む負極格子体、極板群接合部及び極柱のいずれか、あるいは全てが鉛-カルシウム系合金から成り、正極から発生する酸素ガスを負極で吸収する鉛蓄電池において、上記部材を構成する鉛-カルシウム系合金のアンチモン含有量を20ppm以下とするものである。

また、鉛-スズ系合金を使用する場合、アンチモンはスズと容易にまざりやすいこと及びアンチモンはスズと分離しにくい性質を有しているため

スズ系合金中には比較的多量のアンチモンを含みやすい。またスズとアンチモンが混在すると負極部材の腐食が特に激しくなることがわかった。

そこで電池系内にアンチモンを添加せず極板耳部を含む負極格子体、極板群接合部及び極柱のいずれか、あるいは全てが鉛-スズ系合金から成る負極吸収式の鉛蓄電池において、上記部材を構成する鉛-スズ系合金のアンチモン含有量を20ppm以下とするものである。

作用

負極格子体、極板群接合部及び極柱を構成する鉛合金中に不純物として含まれるアンチモン量を20ppm以下に抑えることにより、負極吸収式鉛蓄電池使用中の過酷な酸素雰囲気にあっても、これら部材は腐食を受けにくく、破断に至ることはない。従って負極吸収式鉛蓄電池の信頼性を著しく向上することができる。

実施例

以下、本発明の実施例を説明する。

負極吸収式鉛蓄電池の構成を第1図に示す。図

中1は負極極板群接合部、2は負極格子体、3は極板耳部、4は負極極柱、5は正極板、6はU字状のセパレータである。

本発明の効果を明らかにするため、負極極板群接合部1を構成する鉛-カルシウム系合金中に含まれるアンチモンの量を150ppm、50ppm、30ppm、20ppm、5ppmと変えて、この部分が腐食によって破断するまでの時間を測定した。試験には電圧12V、容量24Ahの負極吸収式鉛蓄電池を使用し、13.8Vの定電圧充電を行いながら、1カ月毎に蓄電池容量(Ah)及び内部抵抗(Ω)の変化を測定した。なお、雰囲気温度は40℃である。

上記の結果を第2図A、Bに示す。

第2図からわかるとおり、内部抵抗の急激な上昇が、アンチモン量150ppmでは1カ月で、50ppmでは3カ月で、30ppmでは6カ月で起きている。これらの蓄電池を分解して内部抵抗上昇の原因を調べたところ、負極極板群接合部の腐食による破断であった。

しかしながら20ppm、5ppmでは18カ月を経過した段階でも急激な内部抵抗の上昇は見られない。ただ容量は低下しており、その原因を調べたところ、正極格子体の伸びによる短絡が原因であり、負極極板群接合部には腐食破断は見られなかった。

また、鉛-スズ系合金におけるアンチモンの含有量を規制することでの効果を明らかにするため、負極極板群接合部1の鉛-スズ系合金中に含まれるアンチモンの量を150ppm、60ppm、30ppm、20ppm、5ppmと変えて、この部分が腐食によって破断するまでの時間を測定した。試験には前記実施例と同様電圧12V、容量24Ahの負極吸収式鉛蓄電池を使用し、13.8Vの定電圧充電を行いながら、1カ月毎に蓄電池容量及び内部抵抗の変化を測定した。なお、雰囲気温度は40℃である。

上記の結果を第3図A、Bに示す。

第3図からわかるとおり、内部抵抗の急激な上昇が、アンチモン量150ppmでは1カ月で、

60ppmでは3カ月で、30ppmでは6カ月で起きている。これらの蓄電池を分解して内部抵抗上昇の原因を調べたところ、負極極板群接合部の腐食による破断であった。

しかしながらアンチモン含有量が20ppm、5ppmでは18カ月を経過した段階でも急激な内部抵抗の上昇は見られない。ただ容量は低下しており、その原因を調べたところ正極格子体の伸びによる短絡が原因であり、負極極板群接合部には何ら腐食破断は見られなかった。

#### 発明の効果

本発明による負極吸収式鉛蓄電池は、負極格子体、極板群接合部及び極柱を構成する鉛合金に20ppmをこえるアンチモンを含まないため、蓄電池使用中に上記部材が腐食、破断することがなく、また負極吸収式蓄電池にとって最も重要な機能である電解液の減少、自己放電量も少なくできる。これらによって負極吸収式鉛蓄電池の信頼性を著しく向上させる効果がある。

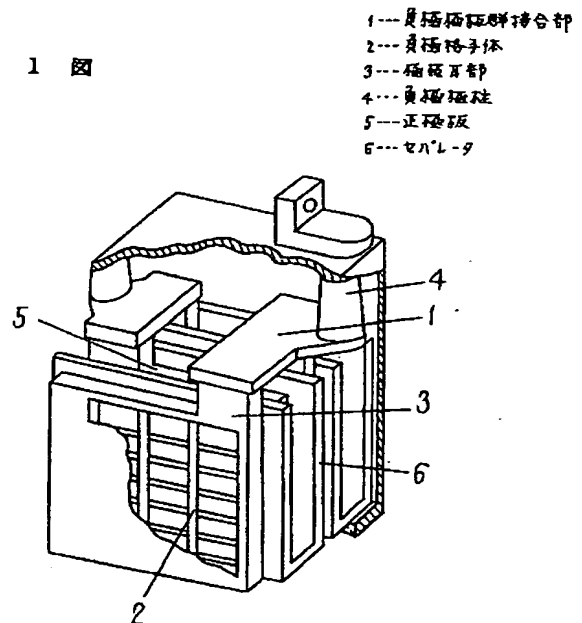
#### 4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例による負極吸収式鉛蓄電池の一部断面図であり、第2図A、Bおよび第3図A、Bは本発明の効果を確認するために行った40℃雰囲気における連続充電試験の結果を示す図である。

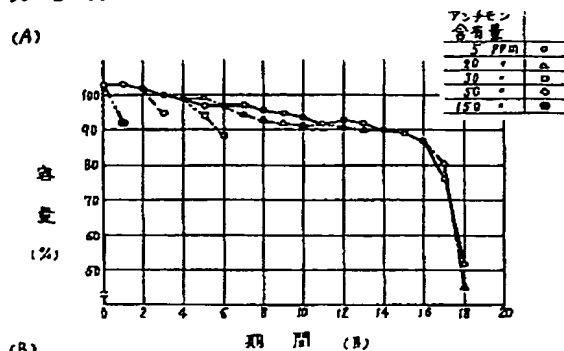
1……極板群接合部、2……負極格子体、3……極板耳部、4……極柱、5……正極板、6……セパレータ。

代理人の氏名 弁理士 栗 野 重 孝 ほか1名

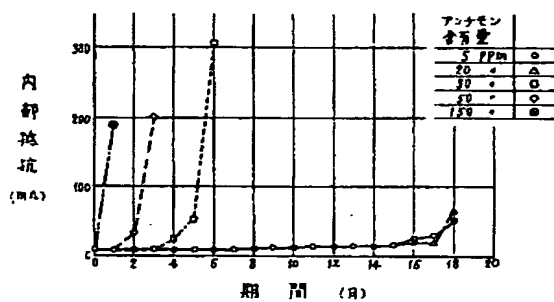
第 1 図



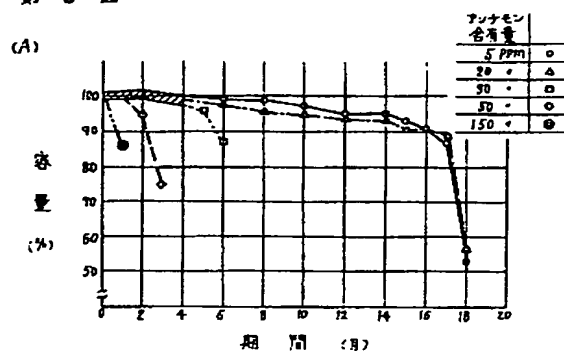
第 2 図



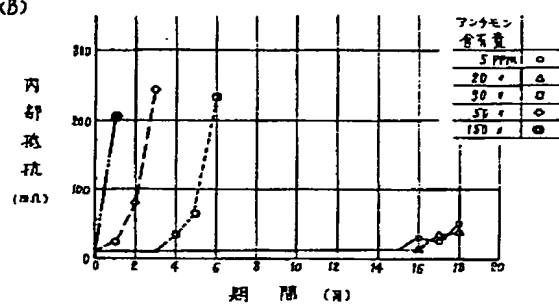
(B)



第 3 図



(B)



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成9年(1997)2月7日

【公開番号】特開平2-262258

【公開日】平成2年(1990)10月25日

【年通号数】公開特許公報2-2623

【出願番号】特願平1-83496

【国際特許分類第6版】

H01M 4/68

2/22

2/28

【FI】

H01M 4/68 A 9351-4K

2/22 D 7720-4K

2/28 7720-4K

## 手続補正書



平成9年2月22日

特許庁長官殿

### 1 事件の表示

平成1年特許第83496号

### 2 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住所 大阪府門真市大字門真1006番地

名称 (582) 松下電器産業株式会社

代表者 森下 洋一

### 3 代理人

〒571

住所 大阪府門真市大字門真1006番地

松下電器産業株式会社内

氏名 (7820) 井上士 蔵 本 智 之

[連絡先 電話 03-3434-9471 知的財産センター]

### 4 補正により増加する請求項の数

0

### 5 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

明細書の発明の詳細な説明の欄

明細書の図面の簡単な説明の欄

### 8、補正の内容

- (1) 明細書の特許請求の範囲の欄を別紙の通り補正します。
- (2) 同第2頁第13行~14行の「鉛-カルシウム系合金」を「鉛-カルシウム系合金、例えば鉛-カルシウム-スズ合金」に補正します。
- (3) 同第3頁第17行の「陰極部材」を「負極部材」に補正します。
- (4) 同第4頁第4行の「陽極部材」を「正極部材」に補正します。
- (5) 同第4頁第12行~18行の「そこで本発明は極板耳部を・・・また、鉛-スズ系合金を使用する場合」を下記の通り補正します。  
「そこで本発明は鉛-スズ合金を使用する場合」
- (6) 同第6頁第4行の「本発明の効果」を「アンチモン量を削減した場合の効果」に補正します。
- (7) 同第9頁第3行の「3図A、Bは本発明の効果」を「3図A、Bは、それぞれアンチモン量を削減した場合の効果および本発明の効果」に補正します。

## 2、特許請求の範囲

負極の格子体、隔板群接合部及び極柱のいずれか、あるいは全てが鉛－スズ系合金から成り、正極から発生する酸害ガスを負極で吸収する鉛蓄電池において、上記部材を構成する鉛－スズ系合金が20ppm以下のアンチモン含有量であることを特徴とする鉛蓄電池。